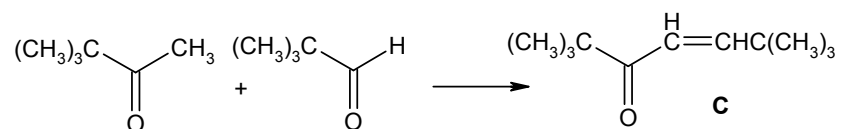


Задача 12 (автор Устынюк Ю.А.)

Оба вещества **A** и **B** являются карбонильными соединениями (альдегидами или кетонами), поскольку в их ИК-спектрах присутствуют типичные полосы поглощения C=O-групп и они дают производные (2,4-динитрофенилгидразоны) с 2,4-динитрофенилгидразином. В спектре ЯМР-¹H соединения **B** присутствует синглет с очень характерным химическим сдвигом 9,50 м.д., что говорит о наличии в нем альдегидной группы. Второй сигнал в высоком поле при 1,10 м.д. несомненно принадлежит протонам метильных групп, связанных с атомом углерода. Из соотношения интегральных интенсивностей следует, что это сигнал трет-бутильной группы. Таким образом мы приходим к выводу, что соединение **B** является триметилуксусным (пивалевым) альдегидом (CH₃)₃CCHO. Этот вывод подтверждается также данными спектра ЯМР-¹³C, в котором присутствуют три сигнала. При этом сигнал при 23,4 м.д. относится к углероду групп CH₃, сигнал при 44,2 м.д. принадлежит центральному углеродному атому, не несущему протонов (четвертичный углерод), а сигнал в очень слабом поле при 205,6 м.д. — карбонильному углероду.

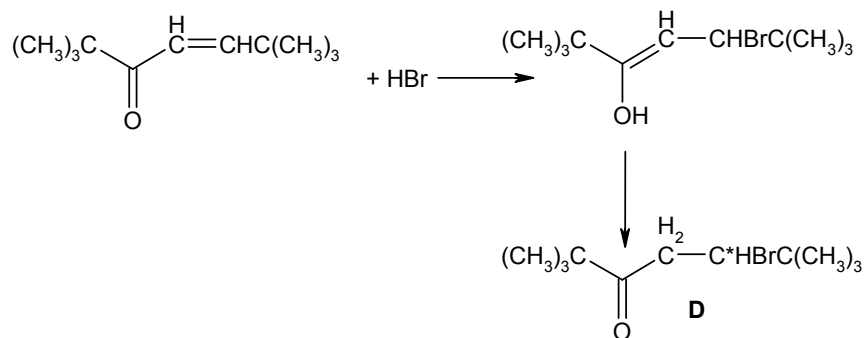
Определение строения **A** также не составляет большого труда. Это карбонильное соединение не имеет в спектре ЯМР-¹H сигнала альдегидного протона, т.е. это кетон. Два синглета в области сильного поля в спектре ЯМР-¹H при 1,10 м.д. и при 1,95 м.д. могут принадлежать только метильным группам. При этом сигнал при 1,10 м.д., как и в спектре **B** говорит о присутствии трет-бутильной группы, а синглет при 1,95 м.д. может принадлежать только метильной группе, соседней с карбонилем. Соотношение интегральных интенсивностей 3:1 подтверждает этот факт. Масса двух фрагментов (CH₃)₃C (57) и CH₃ (15) позволяет определить, что разность 28 соответствует группе CO. Приходим к однозначному выводу о том, что **A** — это метил(трет-бутил)кетон или пинаколон (CH₃)₃CCOCH₃.

Взаимодействие **A** и **B** в присутствии оснований может протекать по схеме альдольной или кротоновой конденсации. В спектре ЯМР-¹H альдоля должно присутствовать не менее 5 сигналов. В спектре продукта реакции **C** присутствуют их только 4: два дублета в слабом поле при 6,40 и 7,00 м.д., несомненно принадлежат протонам при двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, а два очень интенсивных синглета — трет-бутильным группам. Таким образом, реакция прошла как кротоновая конденсация:



Значение константы спин-спинового взаимодействия между протонами при двойной связи (15 Гц) показывает, что заместители при ней находятся в транс-положении.

Присоединение бромистого водорода к α,β-непредельным кетонам протекает в положения 1 и 4 с последующей изомеризацией енола:



Поскольку в **D** появился хиральный центр (этот атом углерода помечен звездочкой), атомы водорода в группе CH_2 , соседней с ним, диастереотопны и дают разные сигналы в спектре ЯМР. Отнесение резонансных сигналов таково: δ 1,08 м.д. и 1,13 м.д. — трет-бутильные группы, δ 4,38 м.д. — протон группы $\text{CHBrC}(\text{CH}_3)_3$, 2,71 м.д. и 3,25 м.д. — сигналы протонов группы CH_2 .

Расщепление 17,7 Гц в спектре соответствует геминальной константе спин-спинового взаимодействия $^2J_{\text{HH}}$ между протонами группы CH_2 , а расщепления 10 Гц и 1,9 гц — вицинальным константам спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ этих двух протонов с протоном группы CHBr . Величины $^3J_{\text{HH}}$ определяются значениями двугранного угла $\theta(\text{CH}-\text{CH})$. Они достигают максимальных значений для $\theta(\text{CH}-\text{CH})$, равных 180° и 0° , значение $^3J_{\text{HH}}$ минимально при $\theta(\text{CH}-\text{CH})$, равном 90° (зависимость Карплуса).

Простой путь синтеза **A** — восстановление ацетона до пинакона и последующая пинаколиновая перегруппировка:

